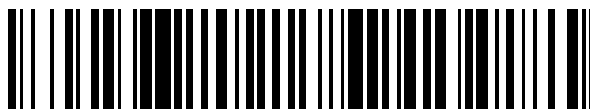


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 113**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)
C07C 19/08 (2006.01)
C07C 17/38 (2006.01)
C07C 17/383 (2006.01)
C07C 17/386 (2006.01)
C07C 17/389 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.05.2011 PCT/US2011/034763**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.11.2011 WO11139956**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2011 E 11778095 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **18.03.2020 EP 2566929**

54 Título: **Composiciones azeotrópicas y de tipo azeótropo de trans-1,1,3,3-tetrafluoropropeno y agua**

30 Prioridad:

08.04.2011 US 201113082980
06.05.2010 US 331980 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
08.10.2020

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC (100.0%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US

72 Inventor/es:

HULSE, RYAN;
KOPKALLI, HALUK y
PHAM, HANG T.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

DESCRIPCIÓN

Composiciones azeotrópicas y de tipo azeótropo de trans-1,1,3,3-tetrafluoropropeno y agua

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La presente invención pertenece a procedimientos para formar, aislar y separar composiciones azeotrópicas y de tipo azeótropo de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze(E)) y agua.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 Tradicionalmente, los clorofluorocarbonos (CFCs) tales como triclorofluorometano y diclorodifluorometano se han utilizado como refrigerantes, agentes de soplado y diluyentes para la esterilización gaseosa. En los últimos años, ha habido una preocupación universal de que los clorofluorocarbonos completamente halogenados pudieran ser perjudiciales para la capa de ozono de la Tierra. Por lo tanto, son deseables alternativas estratosféricamente más seguras a estos materiales.

- 15 Actualmente hay un esfuerzo mundial para utilizar hidrocarburos sustituidos con flúor que contienen menos o ningún sustituyente cloro. La producción de HFCs, es decir, compuestos que contienen solamente carbono, hidrógeno y flúor, ha sido objeto de interés para proporcionar productos ambientalmente deseables que podrían proporcionar un sustituto de los CFCs. Tales compuestos son conocidos en la técnica para ser producidos por reacción de fluoruro de hidrógeno con diversos compuestos hidroclicorocarbonados. Mientras que se considera que los HFCs son mucho más ventajosos para el medio ambiente que los hidroclicorofluorocarbonos (HCFCs) o clorofluorocarbonos (CFCs), ya que no agotan la capa de ozono, datos recientes indican que también pueden contribuir al calentamiento global por efecto invernadero. Por consiguiente, también se están explorando alternativas a los HFCs, HCFCs y CFCs.

- 20 Se han propuesto hidrofluoroolefinas ("HFOs") como posibles sustitutos. Se sabe generalmente que los HFOs se utilizan mejor como una sola mezcla de fluidos o azeotrópica de un solo componente, ninguno de los cuales se fraccionan tras la ebullición y evaporación. La identificación de composiciones de este tipo es difícil debido, al menos en parte, a la imprevisibilidad relativa de la formación de azeótropos. Por lo tanto, la industria está buscando continuamente nuevas mezclas basadas en HFO que sean sustitutos aceptables y ambientalmente seguras para los CFCs, HCFCs y HFCs. Esta invención satisface estas necesidades, entre otras.

El documento WO 2008/130919 describe composiciones similares a azeótropos de tetrafluoropropeno y alcohol, y el documento WO 2007/053689 describe composiciones azeotrópicas que comprenden E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno.

SUMARIO DE LA INVENCION

- 30 La presente invención se refiere a un procedimiento para formar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze(E)) y agua. Las composiciones descritas en el presente documento proporcionan reemplazos deseables para el medio ambiente para los CFCs, HFCs y HCFCs utilizados actualmente, dado que HFO-1234ze(E) y agua tienen poco o ningún potencial de agotamiento del ozono. Adicionalmente, una composición que contiene un azeótropo de este tipo exhibe características que la hacen mejor que los sustitutos CFCs, HFCs y HCFCs, así como que el HFO-1234ze(E) o el agua solos.

- 40 En un aspecto, la presente invención proporciona una composición y un método de formar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo, que comprende una mezcla de 0,1 a 50 por ciento en peso de agua y 50 a 99,9 por ciento en peso de HFO-1234ze(E). En determinadas realizaciones, la composición azeotrópica o de tipo azeótropo comprende una mezcla de 0,1 a 30 por ciento en peso de agua y 70 a 99,9 por ciento en peso de HFO-1234ze(E) y, en realizaciones adicionales, 1 a 27 por ciento en peso de agua y 73 a 99 por ciento en peso de HFO-1234ze(E). Azeótropos o composiciones de tipo azeótropo de la presente invención, que exhiben un punto de ebullición de $-19^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ a una presión de $98,6 \text{ kPa} \pm 13,8 \text{ kPa}$ ($14,3 \text{ psia} \pm 2 \text{ psia}$). En realizaciones adicionales, el azeótropo tiene un punto de ebullición de -19°C a una presión de $98,6 \text{ kPa}$ ($14,3 \text{ psia}$), e incluso en realizaciones adicionales, el azeótropo tiene un punto de ebullición de $-19,3^{\circ}\text{C}$ a una presión de $98,6 \text{ kPa}$ ($14,3 \text{ psia}$).

- Realizaciones adicionales de la presente invención se refieren a métodos para separar trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno a partir de una mezcla que contiene trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y al menos una impureza mediante la adición de agua a la mezcla en una cantidad eficaz para formar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo de acuerdo con lo anterior. Este azeótropo se separa entonces de las impurezas utilizando métodos estándares conocidos en la técnica tales como, pero no limitados a la destilación. Las impurezas pueden incluir uno o más halocarbonos y/o fluoruro de hidrógeno, que pueden o no ser miscibles con trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno. Ejemplos de halocarbonos incluyen, pero no se limitan a 1,1,1,3,3-pentafluoropropano y cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno. En realizaciones adicionales, las impurezas pueden o no formar también una mezcla azeotrópica con trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, agua o una mezcla de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y agua.
- Realizaciones adicionales de la presente invención se refieren a métodos para el aislamiento de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno de una mezcla azeotrópica de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y agua mediante la separación de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno del agua. Métodos de separación pueden incluir uno cualquiera o una combinación de métodos conocidos en la técnica o comentados de otra manera en esta memoria. Por ejemplo, trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno se puede separar utilizando una separación de fases líquido-líquido. En realizaciones alternativas, trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno se puede separar utilizando destilación y/o uno o más medios de secado (p. ej., un tamiz molecular, sílice-alúmina o similares). En realizaciones adicionales, los métodos de separación pueden incluir una combinación de separación de fases líquido-líquido y un segundo método seleccionado de la destilación y/o uno o más medios de secado.
- Realizaciones y ventajas adicionales de la presente invención resultarán evidentes para un experto ordinario en la técnica, en base a la descripción proporcionada en esta memoria.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

- En un aspecto de la presente invención, se forma una composición azeotrópica o de tipo azeótropo de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze(E)) y agua. Esta composición proporciona sustitutos deseables para el medio ambiente para los CFCs, HFCs y HCFCs utilizados en la actualidad, ya que el HFO-1234ze(E) y el agua tienen poco o ningún potencial de agotamiento del ozono. Adicionalmente, una composición que contiene un azeótropo de este tipo exhibe características que la hacen mejor que sustitutos CFC, HFC y HCFC, así como HFO-1234ze(E) o agua solo. En un aspecto adicional de la presente invención, el azeótropo o la composición de tipo azeótropo de HFO-1234ze(E) y agua se utiliza para aislar una forma purificada de HFO-1234ze(E).
- Mezclas de azeótropos o de tipo azeótropo de HFO-1234ze(E) y agua incluyen aquellas composiciones o mezclas que se comportan como azeótropos. El estado termodinámico de un fluido se define por su presión, temperatura, composición del líquido y composición del vapor. Para una composición azeotrópica verdadera, la composición líquida y la fase de vapor son esencialmente iguales a una temperatura y presión dadas. En términos prácticos, esto significa que los componentes no pueden separarse durante un cambio de fase. Para el propósito de esta invención, un azeótropo es una mezcla líquida que exhibe un punto de ebullición máximo o mínimo con relación a los puntos de ebullición de composiciones de mezcla que la rodean. Un azeótropo o una composición de tipo azeotrópico es una mezcla de dos o más componentes diferentes que, cuando está en forma líquida bajo una presión dada, hervirá a una temperatura sustancialmente constante, temperatura que puede ser mayor o menor que las temperaturas de ebullición de los componentes y que proporcionará una composición de vapor esencialmente idéntica a la composición líquida que sufre ebullición. Para el propósito de esta invención, las composiciones azeotrópicas se definen que incluyen composiciones semejantes a azeótropos, lo que significa que una composición que se comporta como un azeótropo, es decir, tiene características de punto de ebullición constante o una tendencia a no fraccionarse tras la ebullición o evaporación. Por lo tanto, la composición del vapor formado durante la ebullición o evaporación es la misma o sustancialmente la misma que la composición líquida original. Por lo tanto, durante la ebullición o evaporación, la composición líquida, si en todo caso cambia, sólo lo hace en un grado mínimo o despreciable. Esto está en contraposición con las composiciones de tipo no azeotrópico en las que durante la ebullición o evaporación, la composición líquida cambia en un grado sustancial. Por consiguiente, las características esenciales de un azeótropo o una composición de tipo azeotrópico son que a una presión dada, el punto de ebullición de la composición líquida está fijado y que la composición del vapor por encima de la composición de ebullición es esencialmente la de la composición líquida en ebullición, es decir, esencialmente no tiene lugar fraccionamiento alguno de los componentes de la composición líquida. Tanto el punto de ebullición como los porcentajes en peso de cada uno de los componentes de la composición azeotrópica pueden cambiar cuando el azeótropo o la composición líquida de tipo azeotrópico es sometida a ebullición a diferentes presiones. Por lo tanto, un azeótropo o una composición de tipo azeotrópico se puede definir en términos de la relación que existe entre sus componentes o en términos de los intervalos de composición de los componentes o en términos de los porcentajes

en peso exactos de cada uno de los componentes de la composición caracterizada por un punto de ebullición fijado a una presión especificada.

Por consiguiente, la invención proporciona procedimientos para formar, aislar y separar composiciones de tipo azeótropo que comprenden cantidades eficaces de HFO-1234ze(E) y agua. Tal como se utiliza en esta memoria, "cantidades eficaces" significa una cantidad de cada uno de los componentes que, en combinación con el otro componente, da como resultado la formación de una composición de tipo azeotrópico. En determinadas realizaciones, la mezcla azeotrópica contiene de 0,1 a 50 por ciento de agua y de 50 a 99,9 por ciento de HFO-1234ze(E), basado en el peso de la composición azeotrópica o de tipo azeótropo. En realizaciones adicionales, la composición azeotrópica o de tipo azeótropo contiene una mezcla de 0,1 a 30 por ciento en peso de agua y 70 a 99,9 por ciento en peso de HFO-1234ze(E) e, incluso en otras realizaciones, 1 a 27 por ciento en peso de agua y 73 a 99 por ciento en peso de HFO-1234ze(E). La mezcla azeotrópica de la presente invención tiene un punto de ebullición de $-19^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ a una presión de $98,6 \text{ kPa} \pm 13,8 \text{ kPa}$ ($14,3 \pm 2 \text{ psia}$). En realizaciones adicionales, la mezcla azeotrópica de la presente invención tiene un punto de ebullición de -19°C a una presión de $98,5 \text{ kPa}$ ($14,3 \text{ psia}$). En aún una realización adicional, el azeótropo tiene un punto de ebullición de $-19,3^{\circ}\text{C}$ a una presión de desde $98,6 \text{ kPa}$ ($14,3 \text{ psia}$).

En una realización, los métodos de la presente invención incluyen las etapas de generar el azeótropo de HFO-1234ze(E) y HFO-1234ze(E)/agua y de aislar el azeótropo de las impurezas. Los presentes métodos también incluyen etapas para la purificación de HFO-1234ze(E) a partir de la mezcla azeotrópica, que se discuten con mayor detalle más adelante. HFO-1234ze(E) se puede generar utilizando cualquier método conocido en la técnica. En un ejemplo no limitante, HFO-1234ze(E) se forma a partir de la deshidrohalogenación de reactivos precursores de haloalcano, dando como resultado una mezcla de HFO-1234ze(E) y una o más impurezas. La solicitud de patente de EE.UU. 20080051611 esboza una realización de un procedimiento de este tipo, en el que el 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) se deshidrohalogena en presencia de HF para formar una mezcla de HFO-1234ze(E), cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze (Z)), HFC-245fa y fluoruro de hidrógeno (HF). La primera etapa en la separación de HFO-1234ze(E) de esta mezcla, o cualquier mezcla similar que contiene HFO-1234ze(E) y una impureza, es mediante la adición de agua en una cantidad eficaz para formar una composición azeotrópica del HFO-1234ze(E) y agua. Después de ello, la composición azeotrópica se separa de la impureza utilizando técnicas de separación convencionales tales como, pero no limitadas a destilación, lavado, u otros medios de separación reconocidos en la técnica. En una realización, la impureza propiamente dicha no forma una mezcla azeotrópica con HFO-1234ze(E), agua o una mezcla de HFO-1234ze(E) y agua. En otra realización, la impureza forma una mezcla azeotrópica con HFO-1234ze(E), agua o una mezcla de HFO-1234ze(E) y agua. Impurezas típicas de HFO-1234ze(E) incluyen, pero no se limitan a otros halocarbonos que pueden ser miscibles con HFO-1234ze(E) tales como, pero no limitados a 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) y/o cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze (Z)). En realizaciones adicionales, la impureza es fluoruro de hidrógeno (HF) por sí sola o en combinación con cualquiera de los anteriores.

Este azeótropo purificado responde a la necesidad en la técnica de mezclas de HFO que no tengan un potencial de agotamiento del ozono y que sean contribuyentes despreciables en el calentamiento global de efecto invernadero y sean no inflamables. Una mezcla de este tipo se puede utilizar dentro de una composición o en la fabricación de una composición que tiene una amplia gama de usos tales como, pero no limitados a refrigerantes, agentes de expansión, propelentes y diluyentes para la esterilización gaseosa. El azeótropo se puede proporcionar en combinación con otros aditivos o ingredientes útiles para tales fines.

En realizaciones adicionales también puede ser deseable separar partes componentes del HFO-1234ze(E) y azeótropo de agua para formar una forma purificada de HFO-1234ze(E). Métodos de separación pueden incluir cualquier método generalmente conocido en la técnica. En una realización, por ejemplo, el exceso de agua se puede separar del HFO-1234ze(E) mediante separación de fases líquido-líquido. El agua restante puede entonces ser separada del HFO-1234ze(E) por destilación y/o por medios de secado (p. ej., tamices moleculares de sílice-alúmina, y similares). HFO-1234ze(E) purificado se puede utilizar como un producto final (es decir, como refrigerante, agente de expansión, propelente, diluyentes para la esterilización gaseosa, o similares) o puede procesarse adicionalmente para la producción de HFOs alternativos o compuestos similares.

Los siguientes ejemplos no limitantes sirven para ilustrar la invención.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

5 Un recipiente de vidrio aislado al vacío, equipado con un condensador enfriado con hielo seco, se carga inicialmente con 1234ze(E). Después se añade agua de forma incremental y se registra la temperatura de la mezcla. La temperatura de la mezcla alcanza un valor mínimo y luego se aplanan, lo que indica la formación de un azeótropo heterogéneo. La presión ambiental durante las mediciones era de 14,3 psia. Las temperaturas medidas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Mediciones con el ebulómetro de HFO-1234ze(E) y agua a 14,3psi.

Agua,% en peso	Temp ° C
0,00	-19,33
1,52	-19,34
2,12	-19,35
4,44	-19,35
6,66	-19,34
10,79	-19,35
14,58	-19,34
18,06	-19,34
21,26	-19,34
24,23	-19,34
26,98	-19,34

REIVINDICACIONES

1. Un método de formar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo, que comprende formar una mezcla que consiste en cantidades eficaces de agua y trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.
- 5 2. Un método para separar trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno a partir de una mezcla que contiene trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y al menos una impureza, que comprende añadir una cantidad eficaz de agua a la mezcla para formar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo del trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y del agua, y separar la composición azeotrópica de la impureza.
3. El método de la reivindicación 2, en el que la impureza se selecciona del grupo que consiste en fluoruro de hidrógeno; 1,1,1,3,3-pentafluoropropano; cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y combinaciones de los mismos.
- 10 4. Un método para aislar trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno a partir de una mezcla azeotrópica que contiene trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y agua, que comprende separar trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno del agua.
5. El método de la reivindicación 4, en el que trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno se separa del agua utilizando un método seleccionado del grupo que consiste en una separación de fases líquido-líquido, destilación, al menos un medio de secado y combinaciones de los mismos.